

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年2月12日 (12.02.2004)

PCT

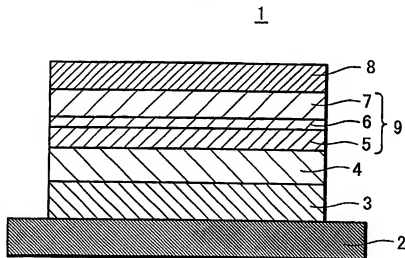
(10) 国際公開番号
WO 2004/013919 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 43/08, 27/105, G11B 5/39, G01R 33/09, H01F 10/13, 10/32
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009825
- (22) 国際出願日: 2003年8月1日 (01.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-226520 2002年8月2日 (02.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大場 和博 (OBA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 角田 芳末, 外 (TSUNODA, Yoshisue et al.); 〒160-0023 東京都新宿区西新宿1丁目8番1号 新宿ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.

[続表有]

(54) Title: MAGNETORESISTANCE EFFECT ELEMENT AND MAGNETIC MEMORY UNIT

(54) 発明の名称: 磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ装置



(57) Abstract: A magnetoresistance effect element having good magnetic characteristics by preventing a deterioration, by heat treating, in a reluctance change rate, and a magnetic memory unit provided with this magnetoresistance effect element to provide excellent writing characteristics. A magnetoresistance effect element (1) comprising a pair of ferromagnetic layers (magnetization fixed layer (5) and magnetization free layer (7)) facing each other via an intermediate layer (6) to allow a reluctance to be changed by running a current perpendicularly to a film surface, at least one of the pair of ferromagnetic layers (5, 7) containing an amorphous ferromagnetic material having a crystallizing temperature of at least 623 K; and a magnetic memory unit comprising this magnetoresistance effect element (1) and bit lines and word lines sandwiching the magnetoresistance effect element (1) in a thickness direction.

[続表有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 熱処理による磁気抵抗変化率の劣化を抑制することにより、良好な磁気特性を有する磁気抵抗効果素子、及びこの磁気抵抗効果素子を用いて優れた書き込み特性を有する磁気メモリ装置を提供する。対の強磁性層(磁化固定層5と磁化自由層7)が中間層6を介して対向され、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成であり、対の強磁性層5,7のうち少なくとも一方は、結晶化温度が623K以上である非晶質強磁性材料を含む磁気抵抗効果素子1及びこの磁気抵抗効果素子1を厚み方向に挟むビット線及びワード線とを備えた磁気メモリ装置を構成する。

明細書

磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ装置

技術分野

- 5 本発明は、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子及び磁気抵抗効果素子を備えて成る磁気メモリ装置に係わる。

背景技術

- 10 情報通信機器、特に携帯端末等の個人用小型機器の飛躍的な普及に伴い、これを構成するメモリやロジック等の素子には、高集積化、高速化、低電力化等、一層の高性能化が要請されている。特に不揮発性メモリの高密度・大容量化は、可動部分の存在により本質的に小型化が不可能なハードディスクや光ディスクを置き換える技術として、ますます重要になってきている。

不揮発性メモリとしては、半導体を用いたフラッシュメモリや、強誘電体を用いたFRAM (Ferro electric Random Access Memory) 等が挙げられる。

- 20 しかしながら、フラッシュメモリは、書き込み速度が μ 秒のオーダーと遅いという欠点がある。一方、FRAMにおいては、書き換え可能回数が少ないという問題が指摘されている。

- これらの欠点がない不揮発性メモリとして注目されているのが、例えば「Wang et al., IEEE Trans. Magn. 33(1997), 4498」に記載されているような、MRAM (Magnetic Random Access Memory) と呼ばれる磁気メモリである。このMRAMは、構造が単純であるため高集積化が容易であり、また磁気モーメントの回転により記録を行うために書き換え可能回数が大である。またアクセス時間についても非常に高速であることが予想され、既に

ナノ秒台で動作可能であることが確認されている。

- このMRAMに用いられる、磁気抵抗効果素子、特にトンネル磁気抵抗効果（Tunnel Magnetoresistance：TMR）素子は、基本的に強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の積層構造で構成される。この素子では、強磁性層間に一定の電流を流した状態で強磁性層間に外部磁場を印加した場合、両磁性層の磁化の相対角度に応じて磁気抵抗効果が現れる。双方の強磁性層の磁化の向きが反平行の場合は抵抗値が最大となり、平行の場合は抵抗値が最小となる。メモリ素子としての機能は外部磁場により反平行と平行の状態を作り出すことによってもたらされる。

- 特にスピンバルブ型のTMR素子においては、一方の強磁性層が隣接する反強磁性層と反強磁性的に結合することによって磁化の向きが常に一定とされた磁化固定層とされる。他方の強磁性層は、外部磁場等によって容易に磁化反転する磁化自由層とされる。そして、この磁化自由層が磁気メモリにおける情報記録層となる。

スピンバルブ型のTMR素子において、その抵抗値の変化率は、それぞれの強磁性層のスピン分極率を P_1 、 P_2 とすると、下記の式（A）で表される。

$$2 P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \quad (A)$$

- このように、それぞれのスピン分極率が大きい程、抵抗変化率が大きくなる。強磁性層に用いる材料と、この抵抗変化率の関係については、これまでにFe、Co、Ni等のFe族の強磁性体元素やそれら3種類のうちの合金についての報告がなされている。

- MRAMのTMR素子における情報の読み出しは、トンネルバリア層を挟んだ一方の強磁性層と他方の強磁性層の磁気モーメントの向きが反平行であり抵抗値が高い場合を例えば“1”、その逆に各々の磁気モーメントが平行である場合を“0”としてそれらの状態での一定バイアス電圧での差電流や一定バイアス電流での

差電圧により読出しを行う。

従って、TMR比（磁気抵抗変化率）が高いほど有利であり、高速で集積度が高く、エラーレートの低いメモリが実現される。

また、強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の基本構造を有するTMR素子にはTMR比のバイアス電圧依存性が存在し、バイアス電圧が上昇するにつれてTMR比が減少していくことが知られている。差電流又は差電圧で読み出しを行うときに、多くの場合にTMR比がバイアス電圧依存性により半減する電圧(V_h)で読み出し信号の最大値をとることが知られているので、バイアス電圧依存性も少ない方が読み出しエラーの低減において有効である。

ところで、MRAMは、上述したTMR素子の他に、読み出しの際にTMR素子を選択するためのトランジスタ等のスイッチング素子を有して成り、スイッチング素子を含む半導体回路が形成されている。

このような半導体回路とTMR素子とを同一チップ内に共存させる場合には、半導体回路の作製に350℃以上の加熱を必要とする工程があるため、TMR素子にも同様な温度耐久性が必要とされる。

しかしながら、Fe、Co、Ni等のFe族元素の合金等を強磁性層に用いたTMR素子は、およそ300℃以上で磁気抵抗変化率が著しく劣化することが知られており、耐熱性の面で問題を有している。この磁気抵抗変化率の劣化は、TMR素子の構成層の成分が熱により相互拡散し、強磁性層又はトンネルバリア層に望ましくない不純物が侵入することによると考えられている。

そこで、Fe、Co、Ni等のFe族元素の合金に対して、B、Si、C、P、Al、Ge、Ti、Nb、Ta、Zr、Moを添加している非晶質合金を磁化自由層に用いることにより、磁気抵

抗変化率が向上し、磁化反転の安定化によりMRAMにおける読み出し特性も向上する。

しかし、このような非晶質合金を、その結晶化温度以上に加熱すると、磁気抵抗変化率等、MRAM用のTMR素子に求められる磁気特性が劣化する。

上述したように、優れた読み出し特性及び半導体回路作製プロセスとの高い親和性を両立するMRAMを実現するためには、比較的高い温度履歴を経た後でもTMR素子の磁気特性（高い磁気抵抗変化率等）が保証される必要があり、TMR素子の耐熱性の向上が求められている。

上述した問題の解決のために、本発明においては、熱処理による磁気抵抗変化率の劣化を抑制することにより、良好な磁気特性を有する磁気抵抗効果素子、及びこの磁気抵抗効果素子を備えて優れた書き込み特性を有する磁気メモリ装置を提供するものである。

発明の開示

本発明の磁気抵抗効果素子は、対の強磁性層が中間層を介して対向されており、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成であって、対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が623 K以上である非晶質強磁性材料を含むものである。

本発明の磁気メモリ装置は、対の強磁性層が中間層を介して対向されており、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、この磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が623 K以上である非晶質強磁性材料を含むものである。

上述の本発明の磁気抵抗効果素子の構成によれば、対の強磁性層のうち少なくとも一方が結晶化温度が623 K以上である非晶質強磁性材料を含むことにより、耐熱温度の改善を図り、耐熱性を向上することができる。

- 5 上述の本発明の磁気メモリ装置の構成によれば、磁気抵抗効果素子と、磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、磁気抵抗効果素子が上記の本発明の磁気抵抗効果素子の構成であることにより、耐熱性が向上されるため、熱処理による磁気抵抗変化率の低下を抑制して、優れた読み出し特性を実現
- 10 現することが可能になる。

図面の簡単な説明

- 図1は、本発明の一実施の形態のTMR素子の概略構成図であり、図2は、積層フェリ構造を有するTMR素子の概略構成図であり、図3は、本発明のTMR素子をメモリセルとして有する、クロスポイント型MRAMアレイの要部を示す概略構成図であり、図4は、図3に示すメモリセルの拡大断面図であり、図5は、TMR素子の評価用のTEGの平面図であり、図6は、図5のA-Aにおける断面図であり、図7は、Siの含有量及びBの含有量と結晶化温度の関係を示す図であり、図8は、Siの含有量及びBの含有量とTMR比の関係を示す図であり、図9は、Siの含有量及びBの含有量とTMR比の関係（350℃の熱処理後）を示す図であり、図10は、結晶化温度とTMR比劣化率との関係を示す図であり、図11は、図10の一部の拡大図であり、図12は、Siの含有量及びBの含有量について最適な組成範囲を示す図である。
- 15
- 20
- 25

発明を実施するための最良の形態

本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子であって、対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が623 K以上である非晶質強磁性材料を含む磁気抵抗効果素子である。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、対の強磁性層のうち一方が磁化固定層であり、他方が磁化自由層であるスピンプルブ型磁気抵抗効果素子である構成とする。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、積層フェリ構造を有する構成とする。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、非晶質強磁性材料が、Fe, Co, Niのいずれか1種もしくは2種以上を主成分とする強磁性材料であり、非晶質化のための添加元素として、B, Si, C, P, Al, Ge, Ti, Nb, Ta, Zr, Moのいずれか1種以上を含む構成とする。

本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、この磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が623 K以上である非晶質強磁性材料を含む磁気メモリ装置である。

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子は、対の強磁性層のうち一方が磁化固定層であり、他方が磁化自由層であるスピンプルブ型磁気抵抗効果素子である構成とする。

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素

子は、上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子が積層フェリ構造を有する構成とする。

- 5 また本発明は、上記磁気メモリ装置において、非晶質強磁性材料が、Fe、Co、Niのいずれか1種もしくは2種以上を主成分とする強磁性材料であり、非晶質化のための添加元素として、B、Si、C、P、Al、Ge、Ti、Nb、Ta、Zr、Moのいずれか1種以上を含む構成とする。

- 10 まず、本発明の磁気抵抗効果素子の一実施の形態の概略構成図を図1に示す。この図1に示す実施の形態は、本発明をトンネル磁気抵抗効果素子（以下、TMR素子と称する。）に適用した場合を示している。

- このTMR素子1は、シリコン等からなる基板2上に、下地層3と、反強磁性層4と、強磁性層である磁化固定層5と、トンネルバリア層6と、強磁性層である磁化自由層7と、トップコート層8とがこの順に積層されて構成されている。
- 15

- 即ち、強磁性層の一方が磁化固定層5とされ、他方が磁化自由層7とされた、いわゆるスピンプルプ型のTMR素子を構成しており、対の強磁性層である磁化固定層5と磁化自由層7とでトンネルバリア層6を挟み込むことにより、強磁性トンネル接合9を形成している。
- 20

- そして、磁気メモリ装置等にこのTMR素子1を適用した場合には、磁化自由層7が情報記録層となり、そこに情報が記録される。
- 25

反強磁性層4は、強磁性層の一方である磁化固定層5と反強磁性的に結合することにより、書き込みのための電流磁界によっても磁化固定層5の磁化を反転させず、磁化固定層5の磁化の向き

を常に一定とするための層である。即ち、図 1 に示す TMR 素子 1 においては、他方の強磁性層である磁化自由層 7 だけを外部磁場等によって磁化反転させる。磁化自由層 7 は、TMR 素子 1 を例えば磁気メモリ装置等に適用した場合に情報が記録される層となるため、情報記録層とも称される。

反強磁性層 4 を構成する材料としては、Fe、Ni、Pt、Ir、Rh 等を含む Mn 合金、Co 酸化物、Ni 酸化物等を使用することができる。

図 1 に示すスピナルブ型の TMR 素子 1 においては、磁化固定層 5 は、反強磁性層 4 と反強磁性的に結合することによって磁化の向きを一定とされる。このため、書き込みの際の電流磁界によっても磁化固定層 5 の磁化は反転しない。

トンネルバリア層 6 は、磁化固定層 5 と磁化自由層 7 とを磁氣的に分離するとともに、トンネル電流を流すための層である。

トンネルバリア層 6 を構成する材料としては、例えば Al、Mg、Si、Li、Ca 等の酸化物、窒化物、ハロゲン化物等の絶縁材料を使用することができる。

このようなトンネルバリア層 6 は、スパッタリング法や蒸着法等によって成膜された金属膜を、酸化又は窒化することにより得ることができる。

また、有機金属と、酸素、オゾン、窒素、ハロゲン、ハロゲン化ガス等を用いる CVD 法によっても得ることができる。

本実施の形態においては、特に強磁性トンネル結合 9 を構成する対の強磁性層である磁化固定層 5 及び磁化自由層 7 のうち少なくとも一方が、結晶化温度が 623 K 以上の非晶質強磁性材料を含む構成とする。

強磁性遷移金属元素のみで強磁性層（この場合の強磁性層は結晶質である）を構成した従来の TMR 素子や、結晶化温度が 62

3 Kよりも低い非晶質強磁性材料を強磁性層に用いたTMR素子では、半導体回路作製プロセス等における熱処理によって、TMR比が劣化したりR-Hループ（抵抗-磁場曲線）の角形性が損なわれてしまったりする等の不具合がある。

- 5 これに対して、結晶化温度が623 K以上の非晶質強磁性材料を含む構成の強磁性層とすることにより上述の不具合が改善される。

- このような効果が現れる原因は明確ではないが、結晶質強磁性層と非晶質強磁性層とを比較すると、おそらく非晶質化のために
10 添加されている例えばBやSi等のメタロイド元素が、主成分であるCo、Fe、Ni等のFe族強磁性元素と微視的には共有結合的な結合をし、短周期範囲の構造は Co_3B 、 Co_2B 、 Co_2Si 等の金属間化合物に近い性質を持つために、結合エネルギーが高く強磁性金属元素とメタロイド元素との結合が比較的に
15 強いため、トンネルバリア層へのこれらの臨まない元素の拡散が抑制されるためであると考えられる。

- また、623 K以上の高い結晶化温度を持つ非晶質磁性材料においては、より高い温度でも非晶質構造が安定であり、長周期範囲では非晶質構造特有の無秩序構造が高い温度でも維持され、
20 なおかつ短周期範囲においては共有結合的要素をもつ結合を有するので、さらに高い温度でも、トンネルバリア層への拡散が抑制されると考えられる。

- また、結晶質強磁性材料を磁化自由層に用いた場合に比較して、非晶質強磁性材料を磁化自由層に用いた場合には、磁化反転時の
25 挙動が安定して優れた磁気特性を示す。これにより、TMR素子をMRAM等の磁気メモリ装置に用いた場合に優れたスイッチング特性を示す。

しかし、磁化自由層に用いた非晶質強磁性材料が、その結晶化

温度よりも高い温度まで加熱されると、磁気特性が劣化してしまい、優れた磁気特性が得られなくなる。半導体回路プロセスでは、350℃以上の熱処理が必要な工程が存在する。

- 5 そこで、少なくとも623K（350℃）以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料を磁化自由層に用いることにより、半導体回路プロセスの熱による磁化自由層の磁気特性へのダメージが減少する。これにより、TMR素子の半導体回路プロセスとの親和性が大きく向上する。

- 10 このように、623K以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料としては、単体で強磁性を示すFe、Ni、Coに対して、B、Si、C、P、Al、Ge、Ti、Nb、Ta、Zr、Moのいずれか1種もしくは2種以上を含んでいる合金系が挙げられる。これら任意の組み合わせや、さらには他の元素、例えば希土類元素、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、
- 15 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等、また、単体で高融点金属であるV、Nb、Ta、Cr、Mo、W等が含まれている非晶質合金は、一般的に結晶化温度が上昇すると考えられるので、非晶質形成能を阻害しない範囲で添加するのに好適である。

- 20 ところで、非晶質強磁性材料として、例えばCo、Fe、Si、Bからなる材料系を選択した場合には、非晶質強磁性材料の結晶化温度とその組成比（Fe族元素と添加物元素の比）との間に依存性があり、例えばFe-Co合金に対してB、Siを添加した場合、B単独の添加の場合には、B添加量が10～30原子%の
- 25 範囲で非晶質構造が添加される。

ただし、結晶化温度はBの濃度の大きい方が高温になり、例えばCoに対してBを添加した場合においては、15原子%添加したときの結晶化温度が約650K、20原子%添加したときの結

晶化温度が約660K、27原子%添加したときの結晶化温度が約700Kとなる。

また、B及びSiを共に添加した場合には、結晶化温度がさらに上昇し、例えばB20%とSi10%を添加したときには、結
5 晶化温度が800K程度まで上昇する。

このようなことから、Co, Fe, Si, Bの合金組成には最適範囲が存在し、磁性層のうち少なくとも一方が含有する非晶質強磁性材料は、不可避な不純物元素を除いて、組成式 $Fe_wCo_xSi_yB_z$ （式中、w、x、y及びzは原子%を表し、 $w+x+y+z=100$ である）から構成され、 $5 \leq w \leq 45$ 、 $35 \leq x \leq 85$ 、 $0 \leq y \leq 20$ 、 $10 \leq z \leq 30$ であることが好ましいといえる。

この最適範囲について、以下に詳しく説明する。

このCo, Fe, Si, Bから成る材料系において、好ましい
15 Siの添加量とBの添加量は、次のようになる。

Bの添加量が10原子%未満である場合には、非晶質の形成が困難であり、結晶化温度も600K程度となるため、非晶質相の熱的安定性が低い。また、磁気特性に関してもベースとなるFe-Co合金の磁気特性が大きく反映され、緩やかな改善効果が認められるのみである。

従って、10原子%以上のBを含有することが必要である。特にBのみを添加することにより623K以上の結晶化温度を得るためには、Bの添加量を20原子%以上にする必要がある。

一方、Bの添加量は30原子%以下であることが好ましい。B
25 の添加量が30原子%を超えると、結晶化温度が低下していくと共に、非晶質相が形成されにくくなる。即ちBの添加量-結晶化温度の関係において、結晶化温度の極大が存在する。

これに対して、Bと共にSiを添加する場合には、これらの添

加量の合計が 30 原子% でも高い結晶化温度が得られる。例えば B の添加量が 15 原子% で、Si の添加量が 15 原子% であるとき、約 800 K と高い結晶化温度となる。このように Si を添加したことによる効果も得られるため、その分 B の添加量を少なくしても同様の添加効果を得ることができる。ただし、Si の添加量—結晶化温度の関係においても結晶化温度の極大が存在し、例えば B の添加量が 10 ~ 30 原子% の場合に、Si の添加量が 10 ~ 15 原子% の範囲に結晶化温度の極大を有し、15 原子% を超えると添加量の増大に従って結晶化温度が低下し始める。例えば Si の添加量が 20 原子% の場合には、添加量が 15 原子% の場合よりも結晶化温度が少し低くなって 750 ~ 800 K の結晶化温度となり、しかも非晶質構造になりにくくなる。従って、Si の添加量は 20 原子% 以下であることが望ましい。

上述したように、B の添加量は 10 ~ 30 原子%、Si の添加量は 0 ~ 20 原子% であることが好ましい。さらに好ましくは、B の添加量を 10 ~ 20 原子%、Si の添加量を 5 ~ 15 原子% とする。このような範囲の添加量とすることにより、750 K ~ 830 K 程度の高い結晶化温度を有する非晶質強磁性材料が得られ、TMR 素子の磁化自由層として必要な軟磁気特性も良好になる。

また、ベースとなる合金のうち、Co-Fe 合金において、好ましい Co と Fe の組成比は、次のようになる。

高い TMR 比を実現するためには、Co-Fe の割合は Co が主体即ち Co が 50 原子% 以上含まれているのが好ましい。Fe が主体即ち Fe が 50 原子% 以上であると保磁力が大きくなって、磁化が反転しにくくなることからサブミクロンサイズの微小な TMR 素子の磁化自由層に用いるには不適當となる。

しかしながら、Fe の量が少なすぎると、スピン分極率が小さ

くなり、充分な磁気抵抗変化率が得られなくなるため、TMR素子からの信号出力が不足する。

そして、充分な磁気抵抗変化率を得るためには、少なくともFeの含有量を5原子%以上にする必要がある。

- 5 以上のことから、CoFe合金におけるFeの含有量は、5原子%以上50原子%未満とすることが好ましい。

また、非晶質強磁性材料のベースとなる合金は、Co、Feの他にNiを含有していてもかまわない。

- 10 Niを含有する場合でも、保磁力の増大を抑えつつ良好なTMR比を維持し、R-H曲線の角形性を改善する効果が得られる。

そして、Niの含有量にも最適範囲が存在し、Niの含有量を0原子%以上35原子%以下とすることが好ましい。Niの含有量が35原子%を超えると、保磁力が小さくなりすぎてTMR素子の動作の制御が困難となるおそれがあるためである。

- 15 以上のことから、強磁性層5、7のうち少なくとも一方を構成する強磁性材料は、不可避な不純物元素を除いて、組成式 $\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c\text{B}_d\text{Si}_e$ （式中、a、b、c、d及びeは原子%を表し、 $a+b+c+d+e=100$ ）から構成され、 $5 \leq a \leq 45$ 、 $35 \leq b \leq 85$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、 $10 \leq d \leq 30$ 、 $0 \leq e \leq 20$ であることが好ましい。

そして、この組成範囲のうち、結晶化温度が623K以上となる組成の非晶質強磁性材料を用いればよい。

- 25 上述した結晶化温度が623K以上である非晶質強磁性材料は、磁化自由層7及び磁化固定層5の一方もしくは両方に適用すれば前述した効果が得られるが、特に磁化自由層7に適用することによって、より顕著に効果が得られるものである。

もちろん、623K以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料を含む強磁性層以外の強磁性層には、この種の磁気抵抗効果素

子に通常用いられる材料をいずれも使用可能である。

上述の本実施の形態によれば、強磁性トンネル結合 9 を構成する対の強磁性層である磁化固定層 5 及び磁化自由層 7 のうち少なくとも一方が、結晶化温度が 623 K 以上の非晶質強磁性材料を含む構成とされていることにより、非晶質強磁性材料により例えば TMR 比（磁気抵抗変化率）等の磁気特性が優れた構成となっており、かつ非晶質強磁性材料の耐熱性が向上されているため、製造工程中において半導体回路プロセスの 623 K（300℃）程度の熱処理を経ても、TMR 比等の磁気特性が劣化しないようにすることができる。

尚、本発明においては、図 1 に示すような磁化固定層 5 及び磁化自由層 7 のそれぞれが単層から構成された TMR 素子 1 に限定されない。

例えば図 2 に示すように、磁化固定層 5 が、第 1 の磁化固定層 5 a と第 2 の磁化固定層 5 b とで非磁性導電体層 5 c を挟み込んだる積層フェリ構造とされる場合であっても、本発明の効果をすることができる。

図 2 に示す TMR 素子 10 では、第 1 の磁化固定層 5 a が反強磁性層 4 と接しており、これらの層間に働く交換相互作用によって、第 1 の磁化固定層 5 a は強い一方向の磁気異方性を持つ。また、第 2 の磁化固定層 5 b は、トンネルバリア層 6 を介して磁化自由層 7 と対向し、スピンの向きが磁化自由層 7 と比較され直接 MR 比に関わる強磁性層となるため、参照層とも称される。

積層フェリ構造の非磁性導電体層 5 c に用いられる材料として、例えば Ru、Rh、Ir、Cu、Cr、Au、Ag 等が挙げられる。図 2 の TMR 素子 10 において、その他の層は図 1 に示した TMR 素子 1 とほぼ同様の構成であるため、図 1 と同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

この積層フェリ構造を有するTMR素子10においても、磁化固定層5及び磁化自由層7のうち少なくとも一方を、結晶化温度が623K以上の非晶質強磁性材料を含む構成とすることにより、図1に示したTMR素子1と同様に、耐熱性を向上し、半導体プロセス等の350℃程度の熱処理を経た後でも高いTMR比を維持することができる。

尚、上述の実施の形態では、磁気抵抗効果素子としてTMR素子(トンネル磁気抵抗効果素子)1, 10を用いたが、本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向され、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗変化を得る構成を有するその他の磁気抵抗効果素子にも適用することができる。

例えば中間層としてCu等の非磁性導電層を用いた巨大磁気抵抗効果素子(GMR素子)で、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗効果を得る構成、即ちいわゆるCPP型のGMR素子にも本発明を適用することができる。

さらに、本発明のTMR素子において、磁化固定層や反強磁性体の材料、反強磁性体層の有無、磁化固定層側における積層フェリ構造の有無等は、本発明の本質を損なわない限り種々の変形が可能である。

20 上述のようなTMR素子1, 10等の磁気抵抗効果素子は、例えばMRAM等の磁気メモリ装置に用いられて好適である。以下、本発明のTMR素子を用いたMRAMについて、図を参照しながら説明する。

本発明のTMR素子を有するクロスポイント型のMRAMアレイを、図3に示す。このMRAMアレイは、複数のワード線WLと、これらワード線WLと直交する複数のビット線BLとを有し、ワード線WLとビット線BLとの交点に本発明のTMR素子が配置されて成るメモリセル11とを有する。即ち、このMRAMア

レイでは、 3×3 のメモリセル11がマトリクス状に配置される。

尚、MRAMアレイに用いられるTMR素子としては、図1に示したTMR素子1に限定されず、積層フェリ構造を有する図2に示すTMR素子10等、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子において、強磁性層の1層以上が623K以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料を含む構成であればいかなる構成であっても構わない。

また、メモリ素子に多数あるメモリセルから1つのメモリセルを取り出して、断面構造を図4に示す。

- 10 各メモリセル11は、図4に示すように、例えばシリコン基板12上に、ゲート電極13、ソース領域14及びドレイン領域15からなるトランジスタ16を有する。ゲート電極13は、読み出し用のワード線WL1を構成している。ゲート電極13上には、絶縁層を介して書き込み用のワード線（前述したワード書き込み線に相当する）WL2が形成されている。トランジスタ16のドレイン領域15にはコンタクトメタル17が接続され、さらにコンタクトメタル17には下地層18が接続されている。この下地層18上の書き込み用のワード線WL2の上方に対応する位置に、本発明のTMR素子1が形成されている。このTMR素子1上に、
- 20 ワード線WL1及びWL2と直交するビット線（前述したビット書き込み線に相当する）BLが形成されている。尚、下地膜18は、平面位置の異なるTMR素子1とドレイン領域15との電気的接続をする役割から、バイパスとも称される。

- また、各ワード線WL1、WL2とTMR素子1とを絶縁するための層間絶縁膜19及び絶縁膜20と、全体を保護するパッシベーション膜（図示せず）等を有して成る。
- 25

このMRAMは、磁化固定層5と磁化自由層7のうち少なくとも一方の強磁性層が、結晶化温度が623K以上の非晶質強磁性

- 材料を含む構成とされたTMR素子1を用いているので、TMR素子1の強磁性層の耐熱性が向上されていて、TMR素子1のTMR比の熱処理による劣化が抑制され、高いTMR比を有することから、TMR素子1からの出力が優れており、読み出し時に低
- 5 抵抗状態と高抵抗状態との判別が容易となり、エラーレートが低減される。これにより、良好な読み出し特性を有し、メモリ動作の安定性が飛躍的に向上する。

(実施例)

- 以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

尚、図4に示したように、MRAMにはTMR素子1以外にスイッチング用のトランジスタ16が存在するが、本実施例ではTMR特性を調べるために、図5及び図6に示すような強磁性トンネル接合のみを形成したウェハにより特性の測定・評価を行った。

- 15 (実験1)

まず、強磁性トンネル接合を構成する強磁性層、即ち磁化固定層と磁化自由層に、それぞれ結晶質強磁性材料或いは非晶質強磁性材料を用いた場合の磁気特性について調べた。

<サンプル1>

- 20 図5及び図6に示すように、特性評価用素子TEG (Test Element Group) として、基板21上にワード線WLとビット線BLとが直交して配置され、これらワード線WLとビット線BLとの交差する部分にTMR素子22が形成された構造を作製した。このTEGは、TMR素子22が短軸0.5 μ m×長軸1.0 μ mの楕円形状であり、ワード線WL及びビット線BLの両端にそれぞれ端子パッド23、24が形成され、ワード線WLとビット線BLとをAl₂O₃から成る絶縁膜25、26によって互いに電気的に絶縁した構成となっている。
- 25

具体的には、次のようにして図 5 及び図 6 に示す TEG を作製した。

まず、表面に熱酸化膜（厚さ $2\mu\text{m}$ ）が形成された厚さ 0.6mm のシリコンから成る基板 21 を用意した。

- 5 次に、この基板 21 上にワード線の材料を成膜し、フォトリソグラフィによってマスクした後にワード線以外の部分を Ar プラズマにより選択的にエッチングし、ワード線 WL を形成した。このとき、ワード線 WL 以外の領域は、基板 21 の深さ 5nm までエッチングした。

- 10 その後、ワード線 WL を覆って絶縁膜 26 を形成し、表面を平坦化した。

続いて、下記の層構成からなる TMR 素子 22 を、公知のリソグラフィ法及びエッチングにより作製した。この層構成は、／の左側が基板側となっており、（）内は膜厚を示す。

- 15 Ta (3nm) / PtMn (20nm) / Co75Fe25 (2.5nm) / Ru (0.8nm) / Co75Fe25 (3.0nm) / Al (1nm) - O_x / Co75Fe25 (2.5nm) / Ta (5nm)

- トンネルバリア層 6 の Al - O_x 膜は、まず金属 Al 膜を DC スパッタ法により 1nm 堆積させ、その後酸素／アルゴンの流量比を 1 : 1 とし、チャンバガス圧を 0.1mTorr とし、ICP（誘導結合プラズマ）からのプラズマにより金属 Al 膜をプラズマ酸化させることにより形成した。酸化時間は ICP プラズマ出力に依存するが、本実施例では 30 秒とした。

- 25 また、トンネルバリア層 6 の Al - O_x 膜以外の膜は、DC マグネトロンスパッタ法で成膜した。

次に、磁場中熱処理炉にて、 10kOe の磁界中、 270°C で、4 時間の熱処理を行い、反強磁性層である PtMn 層の規則化熱

処理を行い、強磁性トンネル接合 9 を形成した。

続いて、TMR 素子 22 及びその下の絶縁膜 26 をパターンニングして、図 5 に示す平面パターンを有する TMR 素子 22 を形成した。

- 5 さらに、 Al_2O_3 をスパッタすることにより、厚さ 100 nm 程度の絶縁層 25 を成膜し、さらにフォトリソグラフィによりビット線 BL 及び端子パッド 24 を形成し、図 5 及び図 6 に示した TEG を得た。

< サンプル 2 >

- 10 TMR 素子 22 の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル 1 と同様にして TEG を得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co75Fe25 (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co75Fe25 (3.0 nm) / Al (1 nm) - O_x / (Co90Fe10) 70Si10B20 (4 nm) / Ta (5 nm)

- 15

< サンプル 3 >

TMR 素子 22 の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル 1 と同様にして TEG を得た。

- 20 Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co75Fe25 (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / (Co90Fe10) 70Si10B20 (4.5 nm) / Al (1 nm) - O_x / (Co90Fe10) 70Si10B20 (4 nm) / Ta (5 nm)

< サンプル 4 >

- 25 TMR 素子 22 の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル 1 と同様にして TEG を得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / (Co90Fe10) 70Si10B20 (4 nm) / Ru (1.0 nm) / (Co90Fe10) 70Si10B20 (4.5 nm) / Al (1 nm)

$-O_x / (Co_90Fe_{10})_{70}Si_{10}B_{20} (4\text{ nm}) /$
 $Ta (5\text{ nm})$

< サンプル 5 >

TMR 素子 22 の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル
 5 1 と同様にして TEG を得た。

$Ta (3\text{ nm}) / PtMn (20\text{ nm}) / Co_{75}Fe_{25} (3$
 $nm) / Al (1\text{ nm}) - O_x / Co_{75}Fe_{25} (3\text{ nm}) /$
 $Ta (5\text{ nm})$

サンプル 1 ~ サンプル 4 は磁化固定層が積層フェリ構造を有す
 10 る層構成であったが、このサンプル 5 の層構成は積層フェリ構造
 を有していない。

< サンプル 6 >

TMR 素子 22 の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル
 1 と同様にして TEG を得た。

15 $Ta (3\text{ nm}) / PtMn (20\text{ nm}) / Co_{75}Fe_{25} (3$
 $nm) / Al (1\text{ nm}) - O_x / (Co_{90}Fe_{10})_{70}Si$
 $10B_{20} (4.5\text{ nm}) / Ta (5\text{ nm})$

< サンプル 7 >

TMR 素子 22 の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル
 20 1 と同様にして TEG を得た。

$Ta (3\text{ nm}) / PtMn (20\text{ nm}) / (Co_{90}Fe_{10})$
 $70Si_{10}B_{20} (4.5\text{ nm}) / Al (1\text{ nm}) - O_x / (C$
 $o_{90}Fe_{10})_{70}Si_{10}B_{20} (4.5\text{ nm}) / Ta (5$
 $nm)$

25 < サンプル 8 >

TMR 素子 22 の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル
 1 と同様にして TEG を得た。

$Ta (20\text{ nm}) / (Co_{90}Fe_{10})_{70}Si_{10}B_{20}$

(4 nm) / Al (1 nm) - O_x / Co₇₅Fe₂₅ (3 nm) / Ru (1.0 nm) / Co₇₅Fe₂₅ (3 nm) / PtMn (2.0 nm) / Ta (5 nm)

即ちこのサンプル8は、磁化自由層が基板側に形成され、磁化
5 固定層側が積層フェリ構造を有する構成となっている。

<サンプル9>

TMR素子22の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル
1と同様にしてTEGを得た。

Ta (2.0 nm) / (Co₉₀Fe₁₀)₇₀Si₁₀B₂₀
10 (4 nm) / Al (1 nm) - O_x / (Co₉₀Fe₁₀)₇₀
Si₁₀B₂₀ (4 nm) / Ru (1.0 nm) / Co₇₅Fe
25 (3.0 nm) / PtMn (2.0 nm) / Ta (5 nm)
(実験2)

磁化固定層を2層のCoFeとRuから成る積層フェリ構造と
15 し、磁化自由層をCoFeにSi又はBを添加した組成の強磁性
層として、Bの添加量及びSiの添加量の最適範囲を調べた。

<サンプル10>

TMR素子22の層構成を、下記の層構成(1)とした。

Ta (3 nm) / PtMn (2.0 nm) / Co₇₅Fe₂₅ (2.
20 5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co₇₅Fe₂₅ (3.0 nm)
/ Al (1 nm) - O_x / (Co₉₀Fe₁₀)_{100-y-z}
Si_yB_z (4 nm) / Ta (5 nm) - (1)

上記の層構成(1)のうち、磁化自由層を構成する(Co₉₀
Fe₁₀)_{100-x-y}Si_yB_zのy及びzは原子%の組成
25 比を示すものであり、括弧内の(Co₉₀Fe₁₀)は、Coと
Feが90:10の組成比であることを示している。例えばy=
10原子%、z=10原子%である場合、(Co₉₀Fe₁₀)₈₀
Si₁₀B₁₀である。これはCo:Fe=90原子%:10

原子%の組成比のC o - F e合金が80原子%であり、S iが10原子%、Bが10原子%である組成比を有することを示している。従って、元素ごとの組成比の表記ではC o 7 2 F e 8 S i 1 0 B 1 0になる。

- 5 そして、このサンプル10では、上記層構成(1)において $y = 0$ 、 $z = 10$ 原子%、即ち(C o 9 0 F e 1 0) 9 0 B 1 0の組成とした。それ以外はサンプル1と同様にしてT E Gを得た。

<サンプル11>

- 10 磁化自由層を、 $y = 0$ 、 $z = 15$ 原子%、すなわち(C o 9 0 F e 1 0) 8 5 B 1 5の組成とした以外はサンプル10と同様にしてT E Gを得た。

<サンプル12>

- 15 磁化自由層を、 $y = 0$ 、 $z = 20$ 原子%、すなわち(C o 9 0 F e 1 0) 8 0 B 2 0の組成とした以外はサンプル10と同様にしてT E Gを得た。

<サンプル13>

- 20 磁化自由層を、 $y = 0$ 、 $z = 25$ 原子%、すなわち(C o 9 0 F e 1 0) 7 5 B 2 5の組成とした以外はサンプル10と同様にしてT E Gを得た。

- 20 <サンプル14>

磁化自由層を、 $y = 0$ 、 $z = 30$ 原子%、すなわち(C o 9 0 F e 1 0) 7 0 B 3 0の組成とした以外はサンプル10と同様にしてT E Gを得た。

<サンプル15>

- 25 磁化自由層を、 $y = 0$ 、 $z = 35$ 原子%、すなわち(C o 9 0 F e 1 0) 6 5 B 3 5の組成とした以外はサンプル10と同様にしてT E Gを得た。

<サンプル16>

磁化自由層を、 $y = 2.5$ 原子%、 $z = 1.5$ 原子%、すなわち
(C o 9 0 F e 1 0) 8 2. 5 S i 2. 5 B 1 5 の組成とした以
外はサンプル 1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 1 7 >

- 5 磁化自由層を、 $y = 2.5$ 原子%、 $z = 2.0$ 原子%、すなわち
(C o 9 0 F e 1 0) 7 7. 5 S i 2. 5 B 2 0 の組成とした以
外はサンプル 1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 1 8 >

- 10 磁化自由層を、 $y = 5$ 原子%、 $z = 1.0$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 8 5 S i 5 B 1 0 の組成とした以外はサンプル
1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 1 9 >

- 15 磁化自由層を、 $y = 5$ 原子%、 $z = 1.5$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 8 0 S i 5 B 1 5 の組成とした以外はサンプル
1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 2 0 >

磁化自由層を、 $y = 5$ 原子%、 $z = 2.0$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 7 5 S i 5 B 2 0 の組成とした以外はサンプル
1 0 と同様にして T E G を得た。

- 20 < サンプル 2 1 >

磁化自由層を、 $y = 5$ 原子%、 $z = 2.5$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 7 0 S i 5 B 2 5 の組成とした以外はサンプル
1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 2 2 >

- 25 磁化自由層を、 $y = 1.0$ 原子%、 $z = 0$ 、すなわち (C o 9 0
F e 1 0) 9 0 S i 1 0 の組成とした以外はサンプル 1 0 と同様
にして T E G を得た。

< サンプル 2 3 >

磁化自由層を、 $y = 10$ 原子%、 $z = 5$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 8 5 S i 1 0 B 5 の組成とした以外はサンプル
1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 2 4 >

- 5 磁化自由層を、 $y = 10$ 原子%、 $z = 10$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 8 0 S i 1 0 B 1 0 の組成とした以外はサンプ
ル 1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 2 5 >

- 10 磁化自由層を、 $y = 10$ 原子%、 $z = 15$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 7 5 S i 1 0 B 1 5 の組成とした以外はサンプ
ル 1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 2 6 >

- 15 磁化自由層を、 $y = 10$ 原子%、 $z = 20$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプ
ル 1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 2 7 >

磁化自由層を、 $y = 10$ 原子%、 $z = 25$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 6 5 S i 1 0 B 2 5 の組成とした以外はサンプ
ル 1 0 と同様にして T E G を得た。

- 20 < サンプル 2 8 >

磁化自由層を、 $y = 10$ 原子%、 $z = 30$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 6 0 S i 1 0 B 3 0 の組成とした以外はサンプ
ル 1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 2 9 >

- 25 磁化自由層を、 $y = 15$ 原子%、 $z = 5$ 原子%、すなわち (C
o 9 0 F e 1 0) 8 5 S i 1 5 B 5 の組成とした以外はサンプ
ル 1 0 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 3 0 >

磁化自由層を、 $y = 15$ 原子%、 $z = 10$ 原子%、すなわち (C
o 90 F e 10) 75 S i 15 B 10 の組成とした以外はサンプ
ル 10 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 31>

- 5 磁化自由層を、 $y = 15$ 原子%、 $z = 15$ 原子%、すなわち (C
o 90 F e 10) 70 S i 15 B 15 の組成とした以外はサンプ
ル 10 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 32>

- 10 磁化自由層を、 $y = 15$ 原子%、 $z = 20$ 原子%、すなわち (C
o 90 F e 10) 65 S i 15 B 20 の組成とした以外はサンプ
ル 10 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 33>

- 15 磁化自由層を、 $y = 15$ 原子%、 $z = 25$ 原子%、すなわち (C
o 90 F e 10) 60 S i 15 B 25 の組成とした以外はサンプ
ル 10 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 34>

磁化自由層を、 $y = 20$ 原子%、 $z = 0$ 、すなわち (C o 90
F e 10) 80 S i 20 の組成とした以外はサンプル 10 と同様
にして T E G を得た。

- 20 <サンプル 35>

磁化自由層を、 $y = 20$ 原子%、 $z = 5$ 原子%、すなわち (C
o 90 F e 10) 75 S i 20 B 5 の組成とした以外はサンプ
ル 10 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 36>

- 25 磁化自由層を、 $y = 20$ 原子%、 $z = 10$ 原子%、すなわち (C
o 90 F e 10) 70 S i 20 B 10 の組成とした以外はサンプ
ル 10 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 37>

磁化自由層を、 $y = 20$ 原子%、 $z = 15$ 原子%、すなわち ($\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$) $65\text{Si}20\text{B}15$ の組成とした以外はサンプル 10 と同様にして TEG を得た。

< サンプル 38 >

- 5 磁化自由層を、 $y = 20$ 原子%、 $z = 20$ 原子%、すなわち ($\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$) $60\text{Si}20\text{B}20$ の組成とした以外はサンプル 10 と同様にして TEG を得た。

< サンプル 39 >

- 10 磁化自由層を、 $y = 25$ 原子%、 $z = 5$ 原子%、すなわち ($\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$) $70\text{Si}25\text{B}5$ の組成とした以外はサンプル 10 と同様にして TEG を得た。

< サンプル 40 >

- 15 磁化自由層を、 $y = 25$ 原子%、 $z = 10$ 原子%、すなわち ($\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$) $65\text{Si}25\text{B}10$ の組成とした以外はサンプル 10 と同様にして TEG を得た。

< サンプル 41 >

- 20 磁化自由層を、 $y = 25$ 原子%、 $z = 15$ 原子%、すなわち ($\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$) $60\text{Si}25\text{B}15$ の組成とした以外はサンプル 10 と同様にして TEG を得た。

(実験 3)

磁化固定層を 2 層の CoFe と Ru から成る積層フェリ構造とし、磁化自由層を (Co , Fe) に Si 及び B を添加した組成の強磁性層として、 Fe の含有量の最適範囲を調べた。

< サンプル 42 >

- 25 層構成 (1) において、磁化自由層を、($\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$) $70\text{Si}10\text{B}20$ とし、さらに $x = 0$ 、すなわち $\text{Co}_{70}\text{Si}10\text{B}20$ の組成とした以外はサンプル 10 と同様にして TEG を得た。

< サンプル 4 3 >

磁化自由層を、 $x = 5$ 原子%、すなわち (C o 9 5 F e 5) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 2 と同様にして T E G を得た。

5 < サンプル 4 4 >

磁化自由層を、 $x = 1 0$ 原子%、すなわち (C o 9 0 F e 1 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 2 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 4 5 >

- 10 磁化自由層を、 $x = 2 5$ 原子%、すなわち (C o 7 5 F e 2 5) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 2 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 4 6 >

- 磁化自由層を、 $x = 4 0$ 原子%、すなわち (C o 6 0 F e 4 0) 15 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 2 と同様にして T E G を得た。

< サンプル 4 7 >

- 磁化自由層を、 $x = 5 0$ 原子%、すなわち (C o 5 0 F e 5 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 2 と同様にして T E G を得た。

- 20

< サンプル 4 8 >

磁化自由層を、 $x = 7 0$ 原子%、すなわち (C o 3 0 F e 7 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 2 と同様にして T E G を得た。

25 (実験 4)

磁化固定層を 2 層の C o F e と R u から成る積層フェリ構造とし、磁化自由層を (C o, F e, N i) に S i 及び B を添加した組成の強磁性層として、F e の含有量及び N i の含有量の最適範

冊を調べた。

<サンプル 4 9 >

層構成 (1) において、磁化自由層を、 $(\text{Co}_{100-x-w}\text{Fe}_x\text{Ni}_w)\text{70Si10B20}$ とし、さらに $x=6$ 原子%、 $w=40$ 原子%、すなわち $(\text{Co}_{54}\text{Fe}_{6}\text{Ni}_{40})\text{70Si10B20}$ の組成とした以外はサンプル 10 と同様にして TEG を得た。

<サンプル 5 0 >

磁化自由層を、 $x=15$ 原子%、 $w=40$ 原子%、すなわち $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{40})\text{70Si10B20}$ の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして TEG を得た。

<サンプル 5 1 >

磁化自由層を、 $x=6.5$ 原子%、 $w=35$ 原子%、すなわち $(\text{Co}_{58.5}\text{Fe}_{6.5}\text{Ni}_{35})\text{70Si10B20}$ の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして TEG を得た。

<サンプル 5 2 >

磁化自由層を、 $x=16.25$ 原子%、 $w=35$ 原子%、すなわち $(\text{Co}_{48.75}\text{Fe}_{16.25}\text{Ni}_{35})\text{70Si10B20}$ の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして TEG を得た。

<サンプル 5 3 >

磁化自由層を、 $x=7$ 原子%、 $w=30$ 原子%、すなわち $(\text{Co}_{63}\text{Fe}_{7}\text{Ni}_{30})\text{70Si10B20}$ の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして TEG を得た。

<サンプル 5 4 >

磁化自由層を、 $x=17.5$ 原子%、 $w=30$ 原子%、すなわち $(\text{Co}_{52.5}\text{Fe}_{17.5}\text{Ni}_{30})\text{70Si10B20}$ の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして TEG を得た。

<サンプル 5 5 >

磁化自由層を、 $x = 8$ 原子%、 $w = 20$ 原子%、すなわち (C o 7 2 F e 8 N i 2 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 5 6 >

- 5 磁化自由層を、 $x = 20$ 原子%、 $w = 20$ 原子%、すなわち (C o 6 0 F e 2 0 N i 2 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 5 7 >

- 10 磁化自由層を、 $x = 9$ 原子%、 $w = 10$ 原子%、すなわち (C o 8 1 F e 9 N i 1 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 5 8 >

- 15 磁化自由層を、 $x = 22.5$ 原子%、 $w = 10$ 原子%、すなわち (C o 6 7.5 F e 2 2.5 N i 1 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして T E G を得た。

<サンプル 5 9 >

磁化自由層を、 $x = 10$ 原子%、 $w = 0$ 、すなわち (C o 9 0 F e 1 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして T E G を得た。

- 20 <サンプル 6 0 >

磁化自由層を、 $x = 25$ 原子%、 $w = 0$ 、すなわち (C o 7 5 F e 2 5) 7 0 S i 1 0 B 2 0 の組成とした以外はサンプル 4 9 と同様にして T E G を得た。

(実験 5)

- 25 磁化固定層を 2 層の C o F e と R u から成る積層フェリ構造とし、磁化自由層を (C o, F e) に様々な元素を添加して特性を調べた。

<サンプル 6 1 >

磁化自由層を、 $\text{Co}_{70} \cdot 3\text{Fe}_{4} \cdot 7\text{P}_{13}\text{C}_{7}$ (原子%)
の組成とした以外はサンプル10と同様にしてTEGを得た。

<サンプル62>

- 5 磁化自由層を、 $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{3}\text{P}_{16}\text{B}_{6}\text{Al}_{13}$ (原子%)
の組成とした以外はサンプル10と同様にしてTEGを得た。

<サンプル63>

磁化自由層を、 $\text{Co}_{69} \cdot 6\text{Fe}_{4} \cdot 6\text{Mo}_{1} \cdot 8\text{Si}_{8}\text{B}_{16}$ (原子%) の組成とした以外はサンプル10と同様にしてTEGを得た。

- 10 <サンプル64>

磁化自由層を、 $\text{Co}_{74} \cdot 3\text{Fe}_{2} \cdot 6\text{Mn}_{3} \cdot 1\text{Si}_{4}\text{B}_{16}$ (原子%) の組成とした以外はサンプル10と同様にしてTEGを得た。

<サンプル65>

- 15 磁化自由層を、 $\text{Co}_{70}\text{Mn}_{6}\text{B}_{24}$ (原子%) の組成とした
以外はサンプル10と同様にしてTEGを得た。

<サンプル66>

磁化自由層を、 $\text{Co}_{81} \cdot 5\text{Mo}_{9} \cdot 5\text{Zr}_{9}$ (原子%) の組成とした以外はサンプル10と同様にしてTEGを得た。

- 20 そして、得られた各サンプル1～サンプル66のTEGに対し
て、下記のようにしてTMR比を求め、さらに非晶質相の同定と
結晶化温度の測定を行った。

(TMR比)

- 25 通常のMRAM等の磁気メモリ装置では、電流磁界によって磁
気抵抗効果素子を磁化反転させて情報を書き込むが、本実施例で
は、外部磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化させることにより、
抵抗値の測定を行った。即ち、まずTMR素子22の磁化自由層
を磁化反転させるための外部磁界を磁化自由層の磁化容易軸に対

して平行となるように印加した。測定のための外部磁界の大きさは、500 Oeとした。

次に、磁化自由層の磁化容易軸の一方側から見て-500 Oeから+500 Oeまで掃引すると同時に、ワード線WLの端子パッド23とビット線BLの端子パッド24とにかかるバイアス電圧が100 mVとなるように調節して、強磁性トンネル接合にトンネル電流を流した。このときの各外部磁界に対する抵抗値を測定した。そして、磁化固定層と磁化自由層の磁化が反平行であって抵抗が高い状態の抵抗値と、磁化固定層と磁化自由層の磁化が平行であって抵抗が低い状態の抵抗値とを求め、これらの抵抗値からTMR比（磁気抵抗変化率）を算出した。

（非晶質相の同定）

実施例の強磁性材料の微細構造の観察を、透過型電子顕微鏡（TEM）及びX線回折により行った。

尚、上述した強磁性トンネル接合を構成するような5 nm程度もしくはそれよりも少ない膜厚領域ではX線が透過してしまい、回折図形を得るには不十分であるため、X線回折により非晶質相を同定するための試料として、新たに各サンプルの磁化自由層の組成と同じ膜厚500 nmの強磁性材料単層膜を作製して測定を行った。X線回折図形において、低角度側にブロードピークのみが見られ結晶層の回折ピークが見られず、TEM観察においては電子線回折像でハローリングが得られるものを非晶質構造と同定した。

（結晶化温度の測定）

結晶化温度は、真空熱処理炉中で4端子法抵抗測定を行うことにより測定した。結晶化前後で抵抗値が大きく変化するが、この抵抗変化が明確に見られた温度を「結晶化温度」と規定した。実際のTMR素子の層構成では、X線回折と同様に強磁性材料の結

晶化温度を測定することは困難なので、結晶化温度測定用として、新たにTMR層構成を成膜する際と同じ条件にて膜厚100nmの測定試料を作製した。

(TMR層構成と耐熱性の関係)

- 5 まず、623K以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料として、(Co₉₀Fe₁₀)₇₀Si₁₀B₂₀を用いた場合の、最適な層構成と耐熱性の関係を、<サンプル1～サンプル9>の評価結果を基に説明する。

- 10 この(Co₉₀Fe₁₀)₇₀Si₁₀B₂₀は、X線回折とTEMにより、非晶質構造を有していると同定され、結晶化温度は800Kである。即ち本発明の要件を満たし、本発明の範囲内である。

- 15 <サンプル1>は、PtMn反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造とを有しており、Al-O_xトンネル絶縁層上の磁化自由層、第1の磁化固定層(ピン層)、第2の磁化固定層(参照層)に結晶質強磁性材料Co₇₅Fe₂₅を配している。

- 20 <サンプル2>は、PtMn反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造とを有しており、Al-O_xトンネル絶縁層上の磁化自由層に(Co₉₀Fe₁₀)₇₀Si₁₀B₂₀を配している。

 <サンプル3>は、PtMn反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造とを有しており、Al-O_xトンネル絶縁層上の磁化自由層と、積層フェリ構造の第2の磁化固定層(参照層)に(Co₉₀Fe₁₀)₇₀Si₁₀B₂₀を配している。

- 25 <サンプル4>は、PtMn反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造とを有しており、Al-O_xトンネル絶縁層上の磁化自由層と、積層フェリ構造の第1の磁化固定層(ピン層)、第2の磁化固定層(参照層)に(Co₉₀Fe₁₀)₇₀Si₁₀

B 2 0 を配している。

< サンプル 5 > は、P t M n 反強磁性層による磁化固定層構造を有しており、A l - O_x トンネル絶縁層上の磁化自由層と磁化固定層に結晶質強磁性材料 C o 7 5 F e 2 5 を配している。

- 5 < サンプル 6 > は、P t M n 反強磁性層による磁化固定層構造を有しており、A l - O_x トンネル絶縁層上の磁化自由層に (C o 9 0 F e 1 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 を配している。

- 10 < サンプル 7 > は、P t M n 反強磁性層による磁化固定層構造を有しており、A l - O_x トンネル絶縁層上の磁化自由層と磁化固定層に (C o 9 0 F e 1 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 を配している。

- 15 < サンプル 8 > は、P t M n 反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造を有しており、A l - O_x トンネル絶縁層の上側に積層フェリ構造の磁化固定層を配して、A l - O_x トンネル絶縁層下の磁化自由層に (C o 9 0 F e 1 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 を配している。

- 20 < サンプル 9 > は、P t M n 反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造を有しており、A l - O_x トンネル絶縁層の上側に積層フェリ構造の磁化固定層を配して、A l - O_x トンネル絶縁層下の磁化自由層と、積層フェリ構造の磁化固定層のうち下側の磁化固定層（この場合は参照層になる）とに (C o 9 0 F e 1 0) 7 0 S i 1 0 B 2 0 を配している。

- 25 サンプル 1 ～ サンプル 9 について、作製した T E G (2 7 0 ° C ・ 4 時間の熱処理済み) の T M R 比を測定し、また作製した T E G に対して、さらに 3 5 0 ° C ・ 1 0 時間の熱処理を行った後に T M R 比を測定した。

これらの測定結果を表 1 に示す。

表 1

サンプル 番号	層構成	(Co ₉₀ Fe ₁₀) 70Si ₁₀ B ₂₀ を 配した層	270℃、4時間 熱処理後のTMR比 (%)	350℃、10時間 熱処理後のTMR比 (%)
1	ボトムスピン型、 積層フェリ	なし	44%	10%
2	ボトムスピン型、 積層フェリ	磁化自由層	54%	45%
3	ボトムスピン型、 積層フェリ	参照層、磁化自由層	49%	42%
4	ボトムスピン型、 積層フェリ	ピン層、参照層、 磁化自由層	47%	42%
5	ボトムスピン型	なし	44%	9%
6	ボトムスピン型	磁化自由層	50%	42%
7	ボトムスピン型	ピン層、磁化自由層	49%	41%
8	ボトムスピン型、 積層フェリ	磁化自由層	48%	40%
9	ボトムスピン型、 積層フェリ	磁化自由層、参照層	46%	40%

表 1 に示すように、サンプル 1 とサンプル 2 ～サンプル 4 の比較から、本発明の範囲である結晶化温度 623 K 以上の非晶質強磁性材料 (Co₉₀Fe₁₀) 70Si₁₀B₂₀ を TMR 素子の強磁性層のいずれか 1 層もしくは 2 層以上に用いると、350℃の熱処理による TMR 比の低下が小さく、耐熱性能が向上することがわかる。

また、サンプル 2 ～サンプル 4 を比較すると、より高い TMR 比を得るためには、サンプル 2 のように本発明の非晶質強磁性材料を磁化自由層のみに用いるのが好ましく、350℃の比較的高温での熱処理条件においても高い TMR 比を得ることができる。

さらに、サンプル 5 ～サンプル 7 の結果から、積層フェリ構造の有無に係わらず、本発明の非晶質強磁性材料を強磁性層に用い

ることにより耐熱性の向上が図られることがわかる。

同様に、サンプル 8 及びサンプル 9 の結果から、トンネル絶縁層の上側に磁化固定層を配置した構成(いわゆるトップスピン型)であっても、本発明の非晶質強磁性材料を強磁性層に用いることにより耐熱性の向上が図られることがわかる。

即ち、結晶化温度 623 K 以上の非晶質強磁性材料を強磁性層のいずれか 1 層もしくは 2 層以上に用いることにより、いわゆるボトムスピン型であっても、トップスピン型であっても、いずれも耐熱性向上の効果が得られ、また積層フェリ構造の有無に係わらず耐熱性向上の効果が得られる。

従って、本発明の効果は、特に TMR 素子の層構成によらず、結晶化温度 623 K 以上の非晶質強磁性材料を強磁性層の 1 層もしくは 2 層以上に用いればよい。

尚、最も高い TMR 比を得るという点では、サンプル 2 ～ サンプル 4 の比較から、ボトムスピン型では本発明の非晶質強磁性材料を磁化自由層のみに用いるのが好ましく、またサンプル 2 とサンプル 6 の比較から、積層フェリ構造を有することが好ましく、さらにサンプル 2 とサンプル 8 の比較から、ボトムスピン型であることが好ましい。従って、これらの結果からボトムスピン型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみに結晶化温度 623 K 以上の非晶質強磁性材料を用いることが好適である。

(CoFe-Si-非晶質強磁性材料を用いた TMR 素子の Si 及び B 組成依存性)

実験 2 の各サンプル (サンプル 10 ～ サンプル 41) は、いずれもボトムスピン型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみに Co, Fe, Si 及び B を含む強磁性材料を用いた構成である。

各サンプルの結晶化温度を測定し、その結果を表 2 に示す。また、Si の含有量 y (原子%)、B の含有量 z (原子%) と結晶化

温度（K）の関係を図 7 に示す。

尚、表 2 において結晶化温度の測定値を※印で示しているサンプルは、結晶化温度の測定において、明確な抵抗変化が見られなかったことを示している。X 線回折や T E M 観察の結果から、お
5 そらく結晶質と非晶質の混合相もしくは結晶質相が得られていると考えられる。これらのサンプルは図 7 では●印で示している。

10

15

20

25

表 2

5

10

15

20

25

サンプル 番号	Si含有量 (原子%)	B含有量 (原子%)	結晶化温度 (K)
10	0	10	600
11	0	15	650
12	0	20	660
13	0	25	680
14	0	30	700
15	0	35	※
16	2.5	15	700
17	2.5	20	740
18	5	10	650
19	5	15	720
20	5	20	770
21	5	25	780
22	10	0	※
23	10	5	600
24	10	10	780
25	10	15	800
26	10	20	800
27	10	25	830
28	10	30	※
29	15	5	690
30	15	10	780
31	15	15	800
32	15	20	820
33	15	25	※
34	20	0	※
35	20	5	700
36	20	10	750
37	20	15	800
38	20	20	※
39	25	5	※
40	25	10	※
41	25	15	※

図 7 から、Si 及び B の含有量によって結晶化温度が変化し、Si 及び B の含有量には最適範囲があることがわかる。そして、これらの添加元素は、TMR 比を向上させる効果を有するため、MRAM 用の TMR 素子として好適なものである。

- 5 次に、サンプル 10 ～ サンプル 41 について、作製した TEG (270℃・4 時間の熱処理済み) の TMR 比 (磁気抵抗変化率) を測定し、また作製した TEG に対して、さらに 350℃・10 時間の熱処理を行った後に TMR 比 (磁気抵抗変化率) を測定し、TMR 比の劣化率 (350℃の熱処理後の TMR 比の減少率) も
- 10 計算により求めた。

- これらの測定結果を表 3 に示す。また、Si の含有量 y (原子%)、B の含有量 z (原子%) と TMR 比の関係を図 8 及び図 9 に示す。図 8 は、作製した TEG 即ち 270℃・4 時間の熱処理済みの TMR 比を示し、図 9 は作製した TEG に対して 350℃・10 時間の熱処理を行った後の TMR 比を示す。尚、図 8 及び図 9 において、○印及び●印は図 7 と同じである。
- 15
- 20
- 25

表 3

サンプル 番号	S1含有量 (原子%)	B含有量 (原子%)	270℃、4時間 熱処理後のTMR比 (%)	350℃、10時間 熱処理後のTMR比 (%)	TMR比劣化率 (%)
10	0	10	46	15	67.4
11	0	15	49	24	51.0
12	0	20	54	29	46.3
13	0	25	53	32	39.6
14	0	30	52	35	32.7
15	0	35	35	20	42.9
16	2.5	15	49	34	30.6
17	2.5	20	54	35	35.2
18	5	10	48	25	47.9
19	5	15	51	34	33.3
20	5	20	55	35	36.4
21	5	25	50	35	30.0
22	10	0	45	15	66.7
23	10	5	47	22	53.2
24	10	10	53	35	34.0
25	10	15	55	36	34.5
26	10	20	54	36	33.3
27	10	25	49	35	28.6
28	10	30	41	25	39.0
29	15	5	47	32	31.9
30	15	10	55	36	34.5
31	15	15	55	36	34.5
32	15	20	49	35	28.6
33	15	25	42	25	40.5
34	20	0	44	20	54.5
35	20	5	47	34	27.7
36	20	10	52	35	32.7
37	20	15	52	35	32.7
38	20	20	38	20	47.4
39	25	5	44	20	54.5
40	25	10	46	21	54.3
41	25	15	40	20	50.0

表 3 及び図 8 の結果から、C o - F e 合金に S i 及び B を添加することにより T M R 比が上昇することがわかる。また、非晶質構造を有する強磁性材料を用いた場合 (○印) に、T M R 比の上昇効果が大きい。

- 5 一方、非晶質構造を得にくい構成 (サンプル N o . が 1 5 , 2 2 , 2 8 , 3 3 , 3 8 , 3 9 , 4 0 , 4 1 の各サンプル; ●印) は、いずれも十分な T M R 比が得られていないので、T M R 素子の構成として好適ではないことがわかる。

- さらに、表 3 及び図 9 の結果から、非晶質構造を得にくい構成
10 (サンプル N o . が 1 5 , 2 2 , 2 8 , 3 3 , 3 8 , 3 9 , 4 0 , 4 1 の各サンプル) は、その T M R 比が、3 5 0 ° C ・ 1 0 時間の熱処理後に大きく低下していることがわかる。

- また、結晶化温度が 3 5 0 ° C 即ち 6 2 3 K より低い構成 (サンプル 1 0 及びサンプル 2 3) も、その T M R 比が、3 5 0 ° C ・ 1
15 0 時間の熱処理後に大きく低下していることがわかる。

図 1 0 に結晶化温度と 3 5 0 ° C の熱処理による T M R 比の劣化率との関係を示す。

- この図 1 0 より、T M R 比の劣化率は結晶化温度が高いほど小さくなる。そして、図 1 0 の一部の拡大図を図 1 1 に示すように、
20 結晶化温度が 6 2 3 K (3 5 0 ° C) 以上である場合に、T M R 比の劣化率が 6 0 % 以下となりその効果が顕著となる。

- 従って、結晶化温度が 3 5 0 ° C 即ち 6 2 3 K より高い構成 (サンプル 1 1 ~ 1 4 、 1 6 ~ 2 1 、 2 3 ~ 2 7 、 2 9 ~ 3 2 、 3 5 ~ 3 7) の材料組成が含まれる組成範囲が好適である。この組成
25 範囲を、S i の含有量 y (原子%) 及び B の含有量 z (原子%) の範囲として、図 1 2 に太線で囲んだ領域として示す。図 1 2 の○印及び●印は図 7 と同じであり、これらの印に付した数字はサンプル番号を示す。

(C o F e - S i - B 非晶質強磁性材料を用いた T M R 素子の C o 及び F e 組成依存性)

実験 3 の各サンプル (サンプル 4 2 ~ サンプル 4 8) は、いずれもボトムスピン型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみに非晶質強磁性材料を用いた構成である。そして、S i の含有量を 1 0 原子%、B の含有量を 2 0 原子%に固定して、C o 及び F e の組成比を変化させたものである。

これら各サンプルの結晶化温度を測定し、各サンプルの C o F e 中の C o の組成比及び F e の組成比、並びに結晶化温度の測定結果を表 4 に示す。

表 4

サンプル 番号	C o / (C o + F e) (%)	F e / (C o + F e) (%)	結晶化温度 (K)
42	100	0	810
43	95	5	800
44	90	10	800
45	75	25	800
46	60	40	810
47	50	50	800
48	30	70	800

表 4 より、C o と F e の組成比を変えても結晶化温度はほとんど変化していない。

次に、これらサンプル 4 2 ~ サンプル 4 8 について、作製した T E G (2 7 0 ° C ・ 4 時間の熱処理済み) の T M R 比 (磁気抵抗変化率) を測定し、また作製した T E G に対して、さらに 3 5 0 ° C ・ 1 0 時間の熱処理を行った後に T M R 比 (磁気抵抗変化率) を測定し、T M R 比の劣化率も計算により求めた。

これらの結果を表 5 に示す。

表 5

サンプル 番号	Co/(Co+Fe) (%)	Fe/(Co+Fe) (%)	270℃、4時間 熱処理後のTMR比 (%)	350℃、10時間 熱処理後のTMR比 (%)	TMR比劣化率 (%)
42	100	0	40	28	30.0
43	95	5	49	34	30.6
44	90	10	54	36	33.3
45	75	25	58	38	34.5
46	60	40	56	36	35.7
47	50	50	50	35	30.0
48	30	70	42	28	33.3

- 5
- 10 表5より、これらサンプル42～サンプル48は、結晶化温度が800K以上と高く、また350℃・10時間の熱処理を行った後のTMR比の低下が少なく、先に示したサンプル10等の結晶化温度が623Kよりも低い場合よりもTMR比の低下が少なくなる。
- 15 しかしながら、サンプル42及びサンプル48は、270℃・4時間の熱処理だけの段階で、TMR比が45%を下回っている。即ちMRAM等の磁気メモリ装置に用いるにはTMR比が小さい。
- 20 従って、Co、Fe、Si、Bから成る強磁性材料において、より好ましいCo及びFeの存在比率は、Co+Feの総含有量に対して、 $50 \leq \text{Co} / (\text{Co} + \text{Fe}) \leq 95$ 、 $5 \leq \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Fe}) \leq 50$ であることがわかる。
- (CoFeNi-Si-B非晶質強磁性材料を用いたTMR素子のCo、Fe並びにNi組成依存性)
- 25 実験4の各サンプル(サンプル49～サンプル60)は、いずれもボトムスピニ型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみに非晶質強磁性材料を用いた構成である。そして、Siの含有量を10原子%、Bの含有量を20原子%に固定して、Feの組成比とNiの組成比を変化させたときの特性の変化を調べるものであ

る。

各サンプルの結晶化温度を測定し、各サンプルの(Co, Fe, Ni)中のCo量、Fe量、Ni量、並びに結晶化温度の測定結果を表6に示す。

5 表 6

サンプル 番号	Co量 (%)	Fe量 (%)	Ni量 (%)	結晶化温度 (K)
49	54	6	40	820
50	45	15	40	820
51	58.5	6.5	35	820
52	48.75	16.25	35	820
53	63	7	30	810
54	52.5	17.5	30	820
55	72	8	20	810
56	60	20	20	810
57	81	9	10	810
58	67.5	22.5	10	810
59	90	10	0	800
60	75	25	0	800

表6より、これらサンプル49～サンプル60は、Niの組成比にはあまり依存せず、いずれも800K以上の高い結晶化温度となっている。

次に、サンプル49～サンプル60について、作製したTEG(270℃・4時間の熱処理済み)のTMR比(磁気抵抗変化率)を測定し、また作製したTEGに対して、さらに350℃・10時間の熱処理を行った後にTMR比(磁気抵抗変化率)を測定し、またTMR比の劣化率も計算により求めた。

これらの結果を表7に示す。

表 7

5

10

15

サンプル 番号	Co量 (%)	Fe量 (%)	Ni量 (%)	270℃、 4時間 熱処理後の TMR比 (%)	350℃、 10時間 熱処理後の TMR比 (%)	TMR比 劣化率 (%)
49	54	6	40	38	25	34.2
50	45	15	40	40	26	35.0
51	58.5	6.5	35	45	30	33.3
52	48.75	16.25	35	46	30	34.8
53	63	7	30	46	30	34.8
54	52.5	17.5	30	48	32	33.3
55	72	8	20	47	31	34.0
56	60	20	20	50	33	34.0
57	81	9	10	52	34	34.6
58	67.5	22.5	10	54	36	33.3
59	90	10	0	54	36	33.3
60	75	25	0	58	38	34.5

表7より、これらサンプル49～サンプル60は、結晶化温度が800K以上と高く、また350℃・10時間の熱処理を行った後のTMR比の低下が少なく、先に示したサンプル10等の結晶化温度が623Kよりも低い場合よりもTMR比の低下が少なくなる。

しかしながら、サンプル49及びサンプル50は、270℃・4時間の熱処理だけの段階で、TMR比が45%を下回っている。即ちMRAM等の磁気メモリ装置に用いるにはTMR比が小さい。

従って、Co, Fe, Ni, Si, Bから成る強磁性材料において、より好ましいNiの存在比率は、 $Co + Fe + Ni$ の総含有量に対して、 $0 \leq Ni / (Co + Fe + Ni) \leq 35$ であることがわかる。

(ベース合金に対して、Si及びB、並びにその他の元素を添加

した場合の添加元素依存性)

実験 5 の各サンプル (サンプル 6 1 ~ サンプル 6 6) は、いずれもボトムスピン型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみに非晶質強磁性材料を用いた構成である。そして、磁化自由層の構成する CoFe を基本とする強磁性合金に対して、 Si , B , P , C , Al , Mo , Mn , Zr から選ばれる元素を添加したときの特性を調べるものである。

各サンプルの結晶化温度を測定し、各サンプルの組成及び結晶化温度の測定結果を表 8 に示す。

10 表 8

サンプル 番号	磁化自由層材料組成	結晶化温度 (K)
6 1	$\text{Co}_{70.3}\text{Fe}_{4.7}\text{P}_{13}\text{C}_7$	740
6 2	$\text{Co}_{72}\text{Fe}_{3}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{A}_{18}$	750
6 3	$\text{Co}_{69.6}\text{Fe}_{4.6}\text{Mo}_{1.8}\text{Si}_{8}\text{B}_{16}$	790
6 4	$\text{Co}_{74.3}\text{Fe}_{2.6}\text{Mn}_{3.1}\text{Si}_{4}\text{B}_{16}$	580
6 5	$\text{Co}_{63}\text{Fe}_{7}\text{Mn}_{6}\text{B}_{24}$	740
6 6	$\text{Co}_{73}\text{Fe}_{8.5}\text{Mo}_{9.5}\text{Zr}_{9.0}$	840

15

表 8 より、サンプル 6 4 は結晶化温度が低く 623 K を下回っているが、その他のサンプルは高い結晶化温度を示している。

次に、サンプル 6 1 ~ サンプル 6 6 について、作製した TEG (270℃・4 時間の熱処理済み) の TMR 比 (磁気抵抗変化率) を測定し、また作製した TEG に対して、さらに 350℃・10 時間の熱処理を行った後に TMR 比 (磁気抵抗変化率) を測定し、また TMR 比の劣化率も計算により求めた。

25

これらの結果を表 9 に示す。

表 9

サンプル 番号	270℃、4時間 熱処理後のTMR比 (%)	350℃、10時間 熱処理後のTMR比 (%)	TMR比劣化率 (%)
61	51	31	39.2
62	46	30	34.8
63	50	34	32.0
64	47	21	55.3
65	49	34	30.6
66	53	35	34.0

表9より、サンプル61～サンプル63、サンプル65、サンプル66は、400℃・0.5時間の熱処理を行った後のTMR比の低下が少ない。一方、サンプル64は、先に示したサンプル10等と同様に結晶化温度が623Kよりも低いため、350℃の熱処理によるTMR比の低下が大きい。

このように、SiやB以外にも、非晶質化を促進して結晶化温度を上昇させる添加物であるC、P、Al、Mo、Zrを添加しても同等の効果が得られることがわかる。

また、サンプル65が示すように、これら以外にもMnのようなその他の元素を添加しても結晶化温度が623K以上であれば、本発明に含まれる。

言うまでもなく、Si、Bや実施例に挙げたこれらC、P、Al、Mo、Zr並びにMnのみならず、メタロイド元素として知られているような半金属元素、例えばGe、Ti、Nb、Ta等を添加しても同様の効果が得られ、しかもこれらのうち1種もしくは2種以上を(Co、Fe、Ni)強磁性合金に対する添加物の主成分としている限りにおいて、結晶化温度が623K以上であり、良好なTMR比が得られるのであれば、本発明の範囲に含まれる。そして、耐熱性が良好で、MRAM用途として最適なTMR素子を構成することができる。

尚、本発明の磁気抵抗効果素子（TMR素子等）は、前述した磁気メモリ装置のみならず、磁気ヘッド及びこの磁気ヘッドを搭載したハードディスクドライブや磁気センサ、集積回路チップ、さらにはパソコン、携帯端末、携帯電話を始めとする各種電子機器、電子機器等に適用することができる。

本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲でその他様々な構成が取り得る。

上述の本発明の磁気抵抗効果素子によれば、強磁性層うちのいずれか1層以上に結晶化温度が623 K以上の非晶質強磁性材料を用いることにより、非晶質化により磁気抵抗変化率を向上することができると共に、耐熱性に優れた磁気抵抗効果素子を得ることができる。

これにより、磁気抵抗効果素子と半導体回路作製プロセスとの親和性を向上させることができ、磁気抵抗効果素子を磁気メモリ装置に適用した場合に、読み出しエラーを低減することができ、優れた読み出し特性が得られる。

また、本発明の磁気メモリ装置によれば、耐熱性の問題を改善し、出力信号が大きく優れた読み出し特性を有する磁気メモリ装置を実現することができる。

請求の範囲

1. 対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子であって、

- 5 上記対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が 623 K 以上である非晶質強磁性材料を含む

ことを特徴とする磁気抵抗効果素子。

2. 上記対の強磁性層のうち一方が磁化固定層であり、他方が磁化自由層であるスピンプルプ型磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の磁気抵抗効果素子。

- 10 3. 上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

4. 積層フェリ構造を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

- 15 5. 上記非晶質強磁性材料が、Fe, Co, Ni のいずれか 1 種もしくは 2 種以上を主成分とする強磁性材料であり、非晶質化のための添加元素として、B, Si, C, P, Al, Ge, Ti, Nb, Ta, Zr, Mo のいずれか 1 種以上を含むことを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

- 20 6. 対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、

- 25 上記磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、

上記対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が 623 K 以上である非晶質強磁性材料を含む

ことを特徴とする磁気メモリ装置。

7. 上記磁気抵抗効果素子は、上記対の強磁性層のうち一方が磁化固定層であり、他方が磁化自由層であるスピントラップ型磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第6項記載の磁気メモリ装置。
- 5 8. 上記磁気抵抗効果素子は、上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の磁気メモリ装置。
9. 上記磁気抵抗効果素子が積層フェリ構造を有することを特徴とする請求の範囲第6項に記載の磁気メモリ装置。
- 10 10. 上記非晶質強磁性材料が、Fe, Co, Niのいずれか1種もしくは2種以上を主成分とする強磁性材料であり、非晶質化のための添加元素として、B, Si, C, P, Al, Ge, Ti, Nb, Ta, Zr, Moのいずれか1種以上を含むことを特徴とする請求の範囲第6項に記載の磁気メモリ装置。
- 15

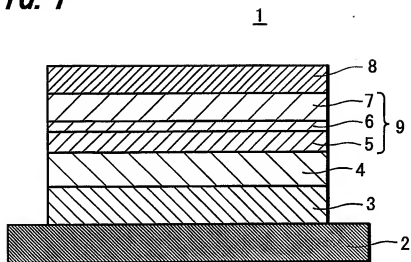
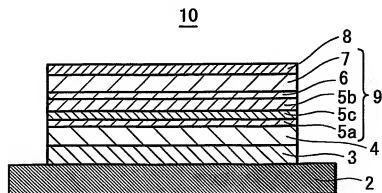
FIG. 1**FIG. 2**

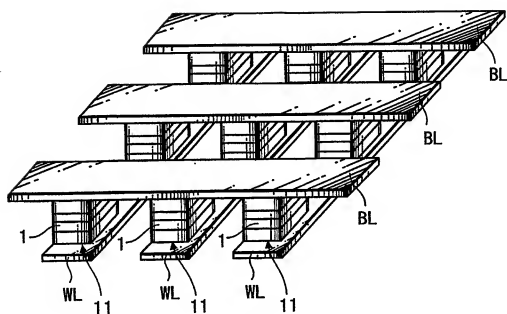
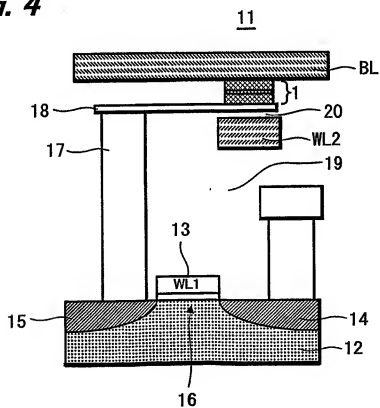
FIG. 3**FIG. 4**

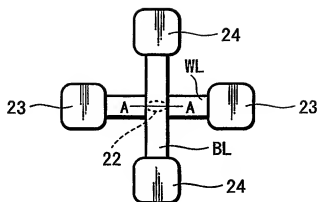
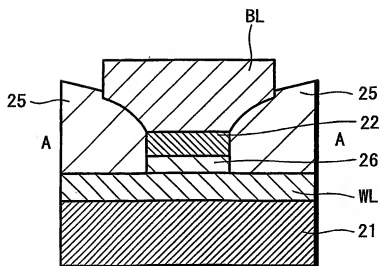
FIG. 5**FIG. 6**

FIG. 7

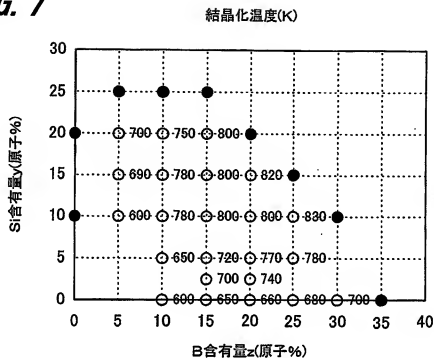


FIG. 8

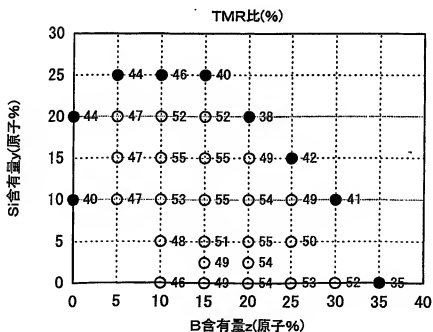


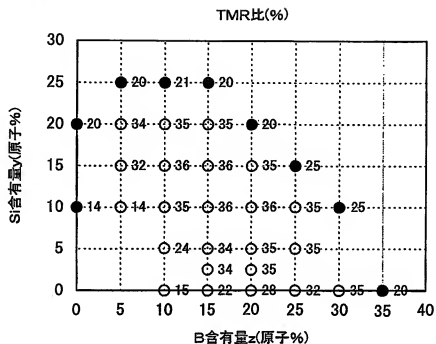
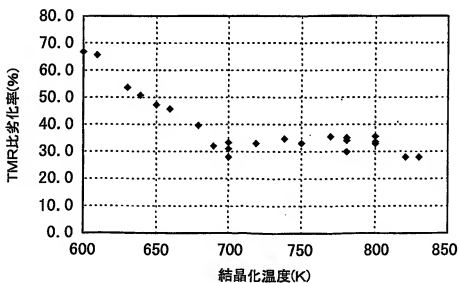
FIG. 9**FIG. 10**

FIG. 11

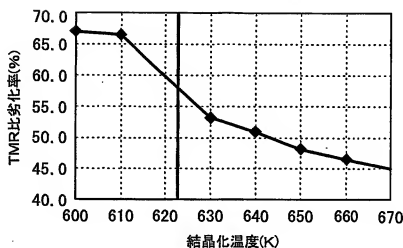
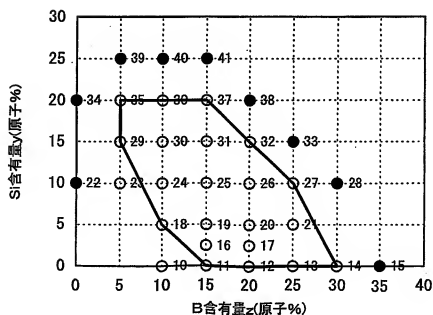


FIG. 12



引用符号の説明

- 1, 10, 22 トンネル磁気抵抗効果素子 (TMR素子)
- 2, 21 基板
- 3 下地層
- 4 反強磁性層
- 5 磁化固定層
- 5a 第1の磁化固定層
- 5b 第2の磁化固定層 (参照層)
- 5c 非磁性導電体層
- 6 トンネルバリア層
- 7 磁化自由層
- 9 強磁性トンネル接合
- 11 メモリセル
- 23, 24 パッド
- WL, WL1, WL2 ワード線
- BL ビット線

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.¹ H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/13,
H01F10/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.¹ H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/13,
H01F10/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
ISI Web Science

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-203035 A (Daido Steel Co., Ltd.), 09 August, 1996 (09.08.96), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2002-204004 A (Toshiba Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2002-208120 A (Toshiba Corp.), 26 July, 2002 (26.07.02), Full text (Family: none)	4, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "B" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2003 (04.11.03)Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09825

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1202357 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 02 May, 2002 (02.05.02), Full text & JP 2002-190631 A & CN 1343016 A & KR 2002020867 A & US 2002/0177013 A1	4, 9
A	JP 11-353619 A (Mitsubishi Electric Corp.), 24 December, 1999 (24.12.99), Full text (Family: none)	1-10
P, X	JP 2003-158312 A (Sony Corp.), 30 May, 2003 (30.05.03), Full text (Family: none)	1-3, 5, 6-8, 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01K33/09, H01F10/13, H01F10/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01K33/09, H01F10/13, H01F10/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
ISI Web of Science

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-203035 A (大同特殊鋼株式会社) 1996. 08. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2002-204004 A (株式会社東芝) 2002. 07. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2002-208120 A (株式会社東芝) 2002. 07. 26, 全文 (ファミリーなし)	4, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に異議を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
栗野 正明

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1202357 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 2002.05.02, 全文 &JP 2002-190631 A&CN 1343016 A&KR 2002020867 A &US 2002/0177013 A1	4, 9
A	JP 11-353619 A (三菱電機株式会社) 1999.12.24, 全文 (ファミリーなし)	1-10
PX	JP 2003-158312 A (ソニー株式会社) 2003.05.30, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6-8, 10